

## 明細書

## スラッシュ成形用パウダーの製造方法

## 技術分野

- 5      本発明は、パウダースラッシュ成形に好適な熱可塑性エラストマー組成物パウダーの製造方法に関するものである。更に詳しくは、アクリル系ブロック共重合体を含む組成物パウダーの製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 10      メタアクリル酸メチルなどをハードセグメント、アクリル酸ブチルなどをソフトセグメントに有するアクリル系ブロック共重合体は、熱可塑性エラストマーとしての特性を有することが知られている。たとえば、特許第2553134号公報には、イニフーター法で製造したメタアクリルブロックとアクリルブロックを有するアクリル系ブロック共重合体の機械特性が開示されている。
- 15      アクリル系ブロック共重合体は、耐候性、耐熱性、耐久性および耐油性に優れるという特徴を有している。また、ブロック体を構成する成分を適宜選択することで、スチレン系ブロック体などの他の熱可塑性エラストマーに比べて極めて柔軟なエラストマーを与えることが可能である。
- 20      このようなアクリル系ブロック共重合体の特性を活かした用途として、自動車の内装部品の表皮材としての展開が期待されている。これら表皮材の成形方法は、原料となる樹脂パウダーを成形金型に流し込み、ある一定時間経過後に熔融成形された表皮を取り出すパウダースラッシュ成形が主流である。この様な成形方法で得られる表皮材は、原料樹脂パウダーの流動性、粒子径、粒子径分布などの条件によってはピンホールの発生や気泡の混入を認めることがある。
- 25      パウダースラッシュ成形に好適なパウダーを製造する技術として、水中カット方式により、球換算平均粒子径700 $\mu$ m以下の熱可塑性エラストマー組成物パウダーを製造する方法が開示されている(例えば特開2002-166417)。
- 微細なダイスからの押出しを可能にするため、ダイス温度は230～350℃が

規定されているが、本温度範囲ではメタアクリル系重合体ブロックの熱分解が発生しやすい。

パウダースラッシュ成形に好適なパウダーを製造する技術として、液体窒素を用いた冷凍粉碎によりパウダーを製造する方法が開示されている（例えば特開平 5-005050）。軟質な熱可塑性エラストマーを一般的な衝撃式粉碎機で粉碎する場合、極低温において粉碎を行うことは有効な方法である。しかしながら、工業的な規模での生産を考えた場合、コスト的には不利な面が多い。また、機械的な衝撃作用による粉碎により得られたパウダーは一般的に不定形であり、流動性を重視するパウダースラッシュ成形用途へ適用するためには、粒子径を極めて微細なものにする必要性が生じる。

粉碎パウダーの粒子形状を改善する方法として、パウダーを貧溶媒、もしくは乳化剤水溶液中で樹脂の溶融温度以上に加熱し、球状化する方法が開示されている（例えば特開平 8-225654）。しかしながら、乳化剤水溶液の排水処理設備、パウダーの脱水・乾燥処理設備など、設備的には複雑となり、実用化には課題が多い。

その他、樹脂の有機溶媒溶液と乳化剤水溶液の混合溶液を加熱し、溶媒成分と水の共沸現象を利用して樹脂パウダーを製造する方法が開示されている（例えば特開平 11-256032）。しかしながら設備的には複雑な方法であり、上記同様にコスト的な課題を抱えている。

粉碎機は目標とする粉碎物粒子径、原料の性状に応じ、種々の形式のものが知られている（例えば化学工学便覧の粉碎の項、平成 11 年発行、丸善株式会社、842～852 頁、）。粉碎機の形式としては一般的にはターボミル、ピンミル、ハンマーミル等種々の形式の衝撃式粉碎機が用いられている。しかしながら熱可塑性エラストマーは軟質で弾性を有するため、衝撃式粉碎機では粉碎が極めて困難である。衝撃式粉碎機を熱可塑性エラストマーに適用するためには、先に記載したように脆性を増すために液体窒素等を用いた冷凍粉碎の手段を採らなければならない等の課題がある。

## 発明の開示

本発明はパウダースラッシュ成形に好適な熱可塑性エラストマー組成物、特にアクリル系ブロック共重合体組成物からなるパウダーの簡便な製造方法を提供することにある。

- 5 本発明者らは熱可塑性エラストマー組成物からなるパウダーの製造方法について鋭意検討した結果、固定刃と回転刃による剪断作用により粉碎する方式が有用であり、更にアクリル系ブロック共重合体組成物を使用する場合、パウダー表面への添加剤種、重合体を構成する単量体組成を選定することにより安定した生産が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 10 すなわち本発明は、熱可塑性エラストマー組成物を粉碎して得られるスラッシュ成形用パウダーの製造方法であって、固定刃と回転刃による剪断作用により粉碎することを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法に関する。

- 好適な実施態様としては、熱可塑性エラストマー組成物がアクリル系ブロック共重合体（A）を含む組成物であることを特徴とするスラッシュ成形用パウダー  
15 の製造方法に関する。

- 好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体（A）を含む組成物 100 重量部に、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、二酸化珪素、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、金属石鹸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を、2～20 重量部外添して粉碎することを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法  
20 に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体（A）が 50～90 重量%のアクリル系重合体ブロック（a）および 50～10 重量%のメタアクリル系重合体ブロック（b）からなるブロック共重合体であることを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法に関する。

- 25 好適な実施態様としては、アクリル系重合体ブロック（a）がアクリル酸-n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-メトキシエチル及びアクリル酸-2-エチルヘキシルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、メタアクリル系重合体ブロック（b）がメ

タアクリル酸メチルを主成分とする単量体を重合してなるブロックであることを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)を含む組成物が、アクリル系ブロック共重合体(A) 100重量部に対して、炭酸カルシウム粉末  
5 が10～100重量部配合されてなることを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)を含む組成物が、アクリル系ブロック共重合体(A) 100重量部に対して、シリコンオイルを  
0.1～10重量部配合されてなることを特徴とするスラッシュ成形用パウダー  
10 の製造方法に関する。

好適な実施態様としては、アクリル系ブロック共重合体(A)を含む組成物100重量部に対し、2～20重量部の水を供給しながら粉碎することを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法に関する。

本発明を用いることにより、パウダースラッシュ成形に好適な熱可塑性エラストマー組成物からなるパウダーを簡便に製造することが可能になる。  
15

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に用いた粉碎機の概略図である。第2図は、本発明に用いた粉碎機の概略図である。図中、符号1は、電磁フィーダーを、符号2は、粉碎機  
20 を、符号3は、サイクロンを、符号4は、ブロアーを、符号5は、バグフィルターを、符号6は、定量ポンプを、それぞれ示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明につき、さらに詳細に説明する。

25 本発明は、熱可塑性エラストマー組成物を粉碎して得られるスラッシュ成形用パウダーの製造方法であって、固定刃と回転刃による剪断作用により粉碎することを特徴とする。本発明に使用される熱可塑性エラストマー組成物として、アクリル系ブロック共重合体(A)単独、及びアクリル系ブロック共重合体(A)を

含む組成物が好適に使用されるが、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリアミド系、シリコーン系、及びフッ素ポリマー系の熱可塑性エラスマー、及びそれらの組成物も使用できる。

<アクリル系ブロック共重合体 (A) >

- 5      ブロック共重合体 (A) の構造は、線状ブロック共重合体であってもよく、分岐状 (星状) ブロック共重合体であってもよく、これらの混合物であってもよい。ブロック共重合体 (A) の構造は、必要とされるブロック共重合体 (A) の物性に応じて使いわければよいが、コスト面や重合容易性の点から、線状ブロック共重合体であるのが好ましい。
- 10      前記線状ブロック共重合体は、いずれの線状ブロック構造のものであってもかまわないが、その物性または組成物にした場合の物性の点から、アクリル系ブロック共重合体 (A) を構成するアクリル系重合体ブロック (a) (以下、いずれも重合体ブロック (a) またはブロック (a) ともいう) およびメタアクリル系重合体ブロック (b) (以下、重合体ブロック (b) またはブロック (b) ともいう) が、一般式:  $(a-b)_n$ 、一般式:  $b-(a-b)_n$ 、一般式:  $(a-b)_n-a$  (n は 1 ~ 3 の整数) で表わされるブロック共重合体よりなる群から選
- 15      ばれる少なくとも 1 種のブロック共重合体であることが好ましい。これらの中でも、加工時の取扱い容易性や、組成物にした場合の物性の点から、a-b 型のジブロック共重合体、b-a-b 型のトリブロック共重合体またはこれらの混合物
- 20      が好ましい。

- ブロック共重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した数平均分子量は特に限定されないが、好ましくは 30000 ~ 500000、さらに好ましくは 50000 ~ 400000 である。数平均分子量が小さいと粘度が低く、また、数平均分子量が大きいと粘度が高くなる傾向があるので、必要
- 25      とする加工特性に応じて設定される。

ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) も特に限定されないが、好ましくは 1.8 以下、さらに好ましくは 1.5 以下である。 $M_w/M$

nが1. 8を超えるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。

ブロック共重合体(A)のメタアクリル系重合体ブロック(b)とアクリル系重合体ブロック(a)の組成比は、ブロック(b)が5~90重量%、ブロック(a)が95~10重量%である。成型時の形状の保持およびエラストマーとしての弾性の観点から、組成比の好ましい範囲は、(b)が10~80重量%、(a)が90~20重量%であり、さらに好ましくは、(b)が10~50重量%、(a)が90~50重量%である。(b)の割合が5重量%より少ないと成形時に形状が保持されにくい傾向があり、(a)の割合が10重量%より少ないとエラストマーとしての弾性および成形時の熔融性が低下する傾向がある。

エラストマー組成物の硬度の観点からは、(b)の割合が少ないと硬度が低くなり、また、(b)の割合が多いと硬度が高くなる傾向があるため、エラストマー組成物の必要とされる硬度に応じて設定することができる。また加工の観点からは、(b)の割合が少ないと粘度が低く、また、(b)の割合が多いと粘度が高くなる傾向があるので、必要とする加工特性に応じて設定することができる。

#### <アクリル系重合体ブロック(a)>

アクリル系重合体ブロック(a)は、アクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、アクリル酸エステル50~100重量%およびこれと共重合可能なビニル系単量体0~50重量%とからなることが好ましい。

アクリル系重合体ブロック(a)を構成するアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-n-ペンチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-n-ヘプチル、アクリル酸-n-オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸グリシジル、アクリル

ル酸-2-アミノエチル、アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、アクリル酸トリフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロエチル、アクリル酸パーフルオロメチル、アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどをあげることができる。

これらは単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いることができる。

10 これらの中でも、ゴム弾性、低温特性およびコストのバランスの点で、アクリル酸-n-ブチルが好ましい。さらに低温特性と機械特性と圧縮永久歪が必要な場合は、アクリル酸-2-エチルヘキシルを共重合させればよい。耐油性と機械特性が必要な場合は、アクリル酸エチルが好ましい。また、低温特性と耐油性の付与、及び樹脂の表面タック性の改善が必要な場合は、アクリル酸-2-メトキシエチルが好ましい。

15 また、耐油性および低温特性のバランスが必要な場合は、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチルおよびアクリル酸-2-メトキシエチルの組み合わせが好ましい。そして、耐熱性を上げる為に、酸無水物基を導入する際の前駆体として、アクリル酸-t-ブチルが好ましい。

アクリル系重合体ブロック (a) を構成するアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、メタアクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、ケイ素含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物などをあげることができる。

メタアクリル酸エステルとしては、たとえば、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタアクリル酸-n-プロピル、メタアクリル酸イソプロピル、メタアクリル酸-n-ブチル、メタアクリル酸イソブチル、メタアクリル酸-1-メタアクリル酸-n-ペンチル、メタアクリル酸-n-ヘキシル、メタアクリル酸シクロヘキシル、メタアクリル酸-n-ヘブチル、メタアクリル酸-n-オク

25

チル、メタアクリル酸－２－エチルヘキシル、メタアクリル酸ノニル、メタアクリル酸デシル、メタアクリル酸ドデシル、メタアクリル酸フェニル、メタアクリル酸トルイル、メタアクリル酸ベンジル、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸－２－メトキシエチル、メタアクリル酸－３－メトキシブチル、メタアクリル酸－２－ヒドロキシエチル、メタアクリル酸－２－ヒドロキシプロピル、メタアクリル酸ステアシル、メタアクリル酸グリシジル、メタアクリル酸－２－アミノエチル、 $\gamma$ －（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 $\gamma$ －（メタクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、メタアクリル酸のエチレンオキサイド付加物、メタアクリル酸トリフルオロメチルメチル、メタアクリル酸－２－トリフルオロメチルエチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロエチルエチル、メタアクリル酸２－パーフルオロエチル－２－パーフルオロブチルエチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロエチル、メタアクリル酸パーフルオロメチル、メタアクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロメチル－２－パーフルオロエチルメチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロヘキシルエチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロデシルエチル、メタアクリル酸－２－パーフルオロヘキサデシルエチルなどをあげることができる。

芳香族アルケニル化合物としては、たとえば、スチレン、 $\alpha$ －メチルスチレン、 $p$ －メチルスチレン、 $p$ －メトキシスチレンなどをあげることができる。シアン化ビニル化合物としては、たとえば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどをあげることができる。共役ジエン系化合物としては、たとえば、ブタジエン、イソプレンなどをあげることができる。ハロゲン含有不飽和化合物としては、たとえば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどをあげることができる。ケイ素含有不飽和化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどをあげることができる。不飽和ジカルボン酸化合物としては、たとえば、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエステル、フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステルおよびジアルキルエス



テルなどをあげることができる。ビニルエステル化合物としては、たとえば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどをあげることができる。マレイミド系化合物としては、たとえば、マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどをあげることができる。

これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのビニル系単量体は、アクリル系重合体ブロック（a）に要求されるガラス転移温度および耐油性、メタアクリル系重合体ブロック（b）との相溶性などのバランスの観点から、好ましいものを選択することができる。

アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度は、エラストマー組成物のゴム弾性の観点から、好ましくは25℃以下、より好ましくは0℃以下、さらに好ましくは-20℃以下である。アクリル系重合体ブロック（a）のガラス転移温度が、エラストマー組成物の使用される環境の温度より高いとゴム弾性が発現されにくいので不利である。

#### <メタアクリル系重合体ブロック（b）>

メタアクリル系重合体ブロック（b）は、メタアクリル酸エステルを主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、メタアクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合可能なビニル系単量体0～50重量%とからなることが好ましい。

メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成するメタアクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル系重合体ブロック（a）を構成するアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体として例示されたメタアクリル酸エステルと同様の単量体が挙げられる。

これらは単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、加工性、コストおよび入手しやすさの点で、メタアクリル酸メチルが好ましい。また、メタアクリル酸イソボルニル、メタアクリル酸シクロヘキシルな

どを共重合させることによって、ガラス転移点を高くすることができる。更には、耐熱性を上げる為に、酸無水物を導入する際の前駆体としてメタアクリル酸-*t*-ブチルが好ましい。

5      メタアクリル系重合体ブロック（b）を構成するメタアクリル酸エステルと共重合可能なビニル系単量体としては、たとえば、アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、ケイ素含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド化合物などをあげることができる。

10     アクリル酸エステルとしては、たとえば、アクリル系重合体ブロック（a）を構成するアクリル酸エステルとして例示されたアクリル酸エステルと同様の単量体が挙げられる。

15     芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物、ハロゲン含有不飽和化合物、ケイ素含有不飽和化合物、不飽和ジカルボン酸化合物、ビニルエステル化合物、マレイミド系化合物としては、アクリル系重合体ブロック（a）を構成する単量体として例示したものと同様の単量体をあげることができる。

20     これらは単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのビニル系単量体は、メタアクリル系重合体ブロック（b）に要求されるガラス転移温度の調整、アクリル系重合体ブロック（a）との相溶性などの観点から好ましいものを選択することができる。

（b）のガラス転移温度は、エラストマー組成物の熱変形の観点から、好ましくは25℃以上、より好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上である。（b）のガラス転移温度がエラストマー組成物の使用される環境の温度より低いと、凝集力の低下により、熱変形しやすくなる場合がある。

#### 25     ＜ブロック共重合体（A）の製造方法＞

アクリル系ブロック共重合体（A）の製造方法としては、特に限定されないが、制御重合を用いることが好ましい。制御重合としては、リビングアニオン重合、連鎖移動剤を用いるラジカル重合および近年開発されたリビングラジカル重合を

あげることができる。リビングラジカル重合がブロック共重合体の分子量および構造制御の点ならびに架橋性官能基を有する単量体を共重合できる点から好ましい。

リビング重合とは、狭義においては、末端が常に活性を持ち続ける重合のことを示すが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれ、本発明におけるリビングラジカル重合は、重合末端が活性化されたものと不活性化されたものが平衡状態で維持されるラジカル重合であり、近年様々なグループで積極的に研究がなされている。

その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポルフィリン錯体 (Journal of American Chemical Society, 1994, 116, 7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules, 1994, 27, 7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などをあげることができる。本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合が好ましい。

原子移動ラジカル重合は、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、周期律表第8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体を触媒として重合される(例えば、Matyjaszewskiら, Journal of American Chemical Society, 1995, 117, 5614、Macromolecules, 1995, 28, 7901、Science, 1996, 272, 866、またはSawamotoら, Macromolecules, 1995, 28, 1721)。

これらの方法によると一般的に非常に重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどの停止反応が起こりやすいラジカル重合でありながら、重合がリビング的に進行し、分子量分布の狭い  $M_w/M_n = 1.1 \sim 1.5$  程度の重合体を得られ、分子量はモノマーと開始剤の仕込み時の比率によって自由にコントロール

することができる。

原子移動ラジカル重合法において、開始剤として用いられる有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物としては、一官能性、二官能性、または、多官能性の化合物を使用できる。これらは目的に応じて使い分けることができる。

- 5 ジブロック共重合体を製造する場合は、一官能性化合物が好ましい。a - b - a型のトリブロック共重合体、b - a - b型のトリブロック共重合体を製造する場合は二官能性化合物を使用することが好ましい。分岐状ブロック共重合体を製造する場合は多官能性化合物を使用することが好ましい。

- 10 前記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としてはとくに限定はないが、好ましいものとして、1価および0価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄または2価のニッケルの錯体をあげることができる。これらの中でも、コストや反応制御の点から銅の錯体が好ましい。

- 15 前記原子移動ラジカル重合は、無溶媒（塊状重合）または各種溶媒中に行なうことができる。また、溶媒を使用する場合、その使用量は、系全体の粘度と必要とする攪拌効率の関係から適宜決定することができる。

また、前記原子移動ラジカル重合は、好ましくは室温～200℃、より好ましくは50～150℃の範囲で行なわせることができる。前記原子移動ラジカル重合温度が室温より低いと粘度が高くなり過ぎて反応速度が遅くなる場合があるし、200℃を超えると安価な重合溶媒を使用できない場合がある。

- 20 重合によって得られた反応液は重合体と金属錯体の混合物を含んでおり、例えば有機酸を添加して金属錯体を除去することができる。引き続き、吸着処理により不純物を除去することで、アクリル系ブロック共重合体を含んでなるアクリル系ブロック共重合体溶液を得ることができる。本発明で使用する有機酸は、特に限定されないが、カルボン酸基、もしくは、スルホン酸基を含有する有機物であることが好ましい。
- 25

アクリル系ブロック共重合体溶液から有機溶剤成分を蒸発分離するに際しては、重合体溶液の液膜を加熱することにより揮発分を除去、すなわち蒸発、脱揮等させる種々の形式の薄膜蒸発機が適用可能である。その他、単軸もしくは2軸スク

リユーと脱揮口を有する押出機による蒸発も可能である。

樹脂中の残存溶剂量としては、10000 ppm以下であることが望ましい。残存溶剂量が10000 ppmを超えると、溶剤の臭気の問題により作業環境が悪化するとともに環境への負荷がかかるため望ましくない。

- 5      このように有機溶媒を蒸発分離したアクリル系ブロック共重合体（A）は、引き続きペレット化等により、パウダー化行程に適した形状にする。ペレット化方式としては所望の孔径を有するダイスより樹脂をストランド状の熔融状態で押出し、冷却後カットしてペレット形状に加工する方法がとられる。その他、ダイス直近で高速回転する回転刃により重合体をカットするホットカット方式、前述同様の方法を冷却水中で行う水中カット方式などが適用可能である。

- 10      これまで述べてきた重合体溶液の蒸発、押出機での熔融時の熱履歴による品質低下抑制手段として、樹脂溶液から脱揮操作を行う際に酸化防止剤を存在させることもできる。これらの酸化防止剤は、ラジカル連鎖禁止剤としての機能を有するものであることが好ましい。このようなものとしては特に限定されず、例えば、  
15      フェノール系酸化防止剤やアミン系酸化防止剤等を挙げることができる。

#### <パウダーの製造>

- 熱可塑性エラストマー組成物は、固定刃と回転刃による剪断作用により粉砕する。上記のようにしてペレット等にしたアクリル系ブロック共重合体（A）、及びその組成物は、固定刃と回転刃による剪断作用を用いた粉砕機により粉砕する。  
20      以下、この方式による粉砕機について詳細に述べる。

- 本粉砕機では剪断作用により樹脂を粉砕していくわけであるが、剪断作用を発生させるために固定刃、回転刃の2枚のディスクを使用する。固定刃と回転刃はある間隙（クリアランス）を有した状態で設置されており、固定刃と回転刃の速度差およびクリアランスのサイズにより剪断力が発生する。粉砕原料はディスク  
25      中心部より供給され、剪断作用により粉砕されながら遠心力を受けて外周方向へ移動し、ディスク外周部より取り出される。

粉砕においては剪断力が大きいほど、またクリアランスが小さいほど粉砕能力が向上し、微小なサイズの粉砕物を得ることができる。従って、回転刃の回転数、

およびクリアランス、特に最終粉砕物の最大径を決定する外周部のクリアランスを調整することにより、様々なサイズの粉砕物を得ることができる。

粉砕物の形状をコントロールする方法として、ディスク表面の刃の形状、配置も重要である。特に刃断面はディスク中心から外周方向に対して平行に配置するよりも、ある程度傾斜をつけることが好ましい。刃断面をディスク中心から外周方向に配置した場合、刃の進行方向と刃断面が垂直になるため粉砕能力が低くなる。

この他、重要な要素として粉砕時に発生する摩擦熱の除去が挙げられる。摩擦熱が蓄積した場合、ディスク表面で粉砕物の温度を上げるため樹脂の軟化が起こる。樹脂の軟化が発生した場合、剪断作用を受けた場合粉砕物が長い糸状に変化するためパウダースラッシュ用途としては流動性の低いパウダーとなる恐れがある。また、さらに温度が上がるとディスク表面で樹脂が熔融、滞留することにより粉砕が不可能となる。従って、粉砕時の温度管理はパウダーの品質面、運転の安定性において非常に重要な要素となる。

摩擦熱の除去としては空冷が有効な手段となる。本方式では原料ペレットの粉砕機への供給方式としては、円筒管内の気流に乗せ移送する空気移送方式、その他コンベア方式、スクリーフフィーダーなどが適用可能であり特に制限はないが、空気を冷却媒体として使用可能な空気移送方式が最も好ましい。この場合、冷却能力は空気の流量、温度により決定される。空気流量は原料の供給安定性、粉砕物の移送の安定性より決定されるため、実運転での管理は空気温度となる。本発明では空気温度としては10～50℃が好ましい。10℃未満では冷却能力に全く問題はないものの、高価な冷却システムを必要とする。一方、50℃を超える温度領域では樹脂の熔融を防止できず、摩擦熱の発生を抑えるため大幅に処理量を低下させる必要が発生する。

この他、原料ペレットに少量の水分を添加し、水の蒸発潜熱により温度上昇を防止することもできる。水の供給方法としては、粉砕原料にあらかじめ水を付与しておく方法、あるいは粉砕原料とは別に粉砕機に供給する方法など特に制約はない。あらかじめ水を付与しておく場合、原料ペレットを製造する時に付着残存

する水をそのまま使用することができる。粉碎機に供給する場合は、汎用の定量ポンプを用いることができる。供給口の形態は特に制約はないが、均一に水分を付与することと、効率的に静電気の発生を防止することを考慮した場合、ノズルを経由して霧状に供給することが好ましい。

- 5      水の添加量は粉碎原料に対する重量部数で規定することができる。水の添加量は粉碎原料 100 重量部に対し 2～20 重量部が好ましい。2 重量部未満では水による冷却効果が低く、また静電気抑制効果も低い。一方、20 重量部を超えるとパウダーに未蒸発の水分が残ることになり製品品質に悪影響する。また、粉碎パウダーのハンドリングにも悪影響を及ぼす。

- 10     添加する水は純水、市水、工業用水などいずれも使用可能である。

なお、水を用いた冷却を実施する場合、残存水分による製品への影響を避けるため水分管理が必要になる。

- 15     熱可塑性エラストマーの粉碎物は、粉碎時の発熱による軟質化に伴い互着が発生しやすい傾向がある。また、熱可塑性エラストマーに限らず粉碎物は比表面積が大きいので、一般に互着を招きやすい。互着が発生すると粉碎パウダーとして要求する特性である流動性が大幅に低下するばかりでなく、装置内での樹脂の付着等、安定運転上にも支障を来すことが予想される。

- 20     互着防止対策としては粉碎前のペレット等の表面に各種互着防止用の粉末を添加する方法が考えられる。アクリル系ブロック共重合体（A）を含む組成物 100 重量部に、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、二酸化珪素、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、金属石鹸からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を、2～20 重量部外添することができる。ここでいう外添とは、組成物に練り込むのではなく、ペレット等の表面にまぶすように添加することをいう。2 重量部未満では、効果が十分ではなく、また 20 重量部より多いと、得られるパウダーの機械特性  
25     に悪影響を与えてしまう。

また添加方法も特に制約はなく、ブレンダーで混合する方式、移送における気流中で添加する方式などが挙げられる

さらに、粉碎パウダーのハンドリング性の改良、耐ブロッキング性を付与する

観点から、粉碎物に上記粉末を添加することも可能である。この場合もペレット表面への外添と同様に、粉碎物とブレンダーで混合する方式、移送における気流中で添加する方式、振動篩内部で添加する方式などが挙げられる。また、前述した粉碎機へ供給する冷却水中に分散、または溶解して使用することも有効である。

- 5 炭酸カルシウムの例としては、平均粒子径  $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$  の軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウムのような単体の他、これに飽和脂肪酸あるいは界面活性剤により処理を加えたもの、あるいはマグネシウム、シリケート等を配合したものを挙げることができる。

- 10 脂肪酸アミドの例としては、ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、オレイン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ベヘニン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミドなどを挙げるすることができる。

- 15 脂肪酸エステルの例としては、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸メチル、パルミチン酸メチル、ステアリン酸メチル、オレイン酸メチル、エルカ酸メチル、ベヘニン酸メチル、ラウリン酸ブチル、ステアリン酸ブチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸オクチル、ステアリン酸オクチルなどを挙げるすることができる。

金属石鹸の例としてはカリウム、ナトリウム、アルミニウム、カルシウム、亜鉛、マグネシウム、バリウム等を用いた各金属石鹸を挙げるすることができる。

- 20 さらに互着防止だけではなく、組成物の軟化点を上昇させることにより粉碎を容易にする観点から、粉碎前のアクリル系ブロック共重合体（A）に無機充填材を配合し、あらかじめ組成物としておく方法も挙げられる。無機充填材としては酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、カーボンブラック、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、クレー、カオリン、シリカ、雲母粉、アルミナ、ガラス繊維、金属繊維、チタン酸カリウンスカー、アスベスト、ウォラストナイト、マイカ、タルク、ガラスフレーク、ミルドファイバー、金属粉末などがあげられるが、これら  
25 に限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、複数を組合せて用いてもよい。これらの中では、特に炭酸カルシウムが好ましく使用される。



これら無機充填材の添加量としては、アクリル系ブロック共重合体（A）100重量部に対して10～100重量部が好ましい。10重量部未満では互着防止の為の効果の不十分となる。100重量部を超えた場合は、組成物の機械物性を損なう可能性がある。

- 5      この他、シリコンオイル、牛脂極度硬化油、各種ワックス、カーボンブラック等をあらかじめアクリル系ブロック共重合体にコンパウンドしておくのも有効な手段である。これら添加剤は単独で用いても良く、また複数を混合して用いても良い。これらの中では、特にシリコンオイルが好ましく使用される。添加量は成形体の物性バランスから選定することができるが、アクリル系ブロック共重合体（A）100重量部に対して0.1～10重量部が好ましい。0.1重量部未満では互着防止の為の効果の不十分となる。10重量部を超えた場合は、上記無機充填材同様に組成物の機械物性を損なう可能性がある。
- 10

- 粉砕前の原料形状としては前述のペレットが代表的であるが、多くは円柱状、サイズは直径 $\phi$ 1～10mm、高さ1～10mmのものを好適に使用できる。これより大きなサイズでは、目標粒子径にもよるが多段粉砕を実施することで対応が可能となる。
- 15

- 以上の方法で得られたパウダーは嵩密度が0.4～0.8g/mL、安息角が25～45度であることが好ましい。パウダースラッシュ成形では嵩密度が小さいと成形体内部に気泡の残存が多くなる。また、安息角が大きいと金型内部でのパウダー厚み、及びそれにより発生する加熱面における樹脂圧が変動し、均一な厚みの成形体を得ることが困難になる。パウダーの粒子径としては、粒子が概ね球状である場合、500 $\mu$ m以下であることが好ましい。また、多角形、糸状などの不定形の場合は、粒子の最大長が1000 $\mu$ m以下であることが好ましい。
- 20

## 25      （実施例）

本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

<分子量測定法>

本実施例に示す分子量は以下に示すGPC分析装置で測定し、クロロホルムを移動相として、ポリスチレン換算の分子量を求めた。システムとして、ウォーターズ (Waters) 社製GPCシステムを用い、カラムに、昭和電工 (株) 製 Shodex K-804 (ポリスチレンゲル) を用いた。

5 <重合反応の転化率測定法>

本実施例に示す重合反応の転化率は以下に示す分析装置、条件で測定した。

使用機器：島津製作所 (株) 製ガスクロマトグラフィーGC-14B

分離カラム：J & W SCIENTIFIC INC製、キャピラリーカラム Supelcowax-10、0.35mmφ×30m

10 分離条件：初期温度60℃、3.5分間保持

昇温速度40℃/min

最終温度140℃、1.5分間保持

インジェクション温度250℃

ディテクター温度250℃

15 試料調整：サンプルを酢酸エチルにより約3倍に希釈し、酢酸ブチルを内部標準物質とした。

<パウダーの粉体特性評価>

本実施例に示すパウダーの各粉体特性値は以下に示す分析装置で測定した。

使用機器：ホソカワミクロン (株) 製パウダテスタPTR

20 <パウダーの表面電位測定>

本実施例に示すパウダーの表面電位は以下に示す測定装置で計測した。

使用機器：春日電機株式会社製表面電位計KSD-0103

<パウダーの溶融特性評価>

本実施例に示すパウダーの溶融特性は以下に示す方法で評価した。

25 使用機器：皮シボ付金属板 (板厚4.5mm、シボ深さ80%)

加熱条件：250℃

加熱時間：1分

冷却時間：5分 (空気中で空冷)

評価指標：シボ転写性（目視） ○（良好）、×（シボ形成不良個所あり）

表皮厚み均一性（目視） ○（均一）、×（不均一、パウダー残存あり）

ピンホール／気泡の有無（目視） ○（無し）、×（有り）

5 (製造例 1)

窒素置換した 500 L 反応機にアクリル酸ブチル 53.7 kg、アクリル酸－  
2－メトキシエチル 27.2 kg、及び臭化第一銅 0.649 kg を仕込み、攪  
拌を開始した。引き続きジャケットに温水を通水し、内溶液を 70℃ に昇温して  
30 分間保持した。その後、2、5－ジブロモアジピン酸ジエチル 0.905 k  
10 g をアセトニトリル 6.82 kg に溶解させた溶液を仕込み、75℃ に昇温を開  
始した。内温が 75℃ に到達した時点でペンタメチルジエチレントリアミン 94.  
5 mL を加えて、第一ブロックの重合を開始した。

転化率が 95% に到達したところで、トルエン 79.1 kg、塩化第一銅 0.  
448 kg、メタアクリル酸メチル 43.5 kg、及びペンタメチルジエチレン  
15 トリアミン 94.5 mL を加えて、第二ブロックの重合を開始した。転化率が 9  
0% に到達したところで、トルエン 104 kg を加えて反応溶液を希釈すると共  
に反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体の GPC 分析  
を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  が 67152、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.  
37 であった。

20 得られたブロック共重合体溶液に対しトルエン 160 kg を加えて重合体濃度  
を 25 重量% とした。この溶液に p－トルエンスルホン酸を 1.29 kg 加え、  
反応機内を窒素置換し、30℃ で 3 時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶  
液が無色透明になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト #30  
00 を 2.39 kg 添加した。その後反応機を窒素により 0.1～0.4 MPa  
25 G に加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機（濾過面積 0.  
45 m<sup>2</sup>）を用いて固体分を分離した。

濾過後のブロック共重合体溶液約 478 kg に対し、キョーワード 500 SH  
1.79 kg を加え反応機内を窒素置換し、30℃ で 1 時間攪拌した。反応液を

サンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して反応終了とした。その後反応機を窒素により 0.1 ~ 0.4 MPa G に加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機（濾過面積 0.45 m<sup>2</sup>）を用いて固体分を分離し、重合体溶液を得た。

- 5      引き続き重合体溶液から溶媒成分を蒸発した。蒸発機は株式会社栗本鐵工所製 SCP100（伝熱面積 1 m<sup>2</sup>）を用いた。蒸発機入口の熱媒オイルを 180℃、蒸発機の真空度を 90 Torr、スクリー回転数を 60 rpm、重合体溶液の供給速度を 32 kg/h に設定し重合体溶液の蒸発を実施した。重合体は φ 4 mm のダイスを通してストランドとし、水槽で冷却後ペレタイザーにより円柱状の
- 10      ペレットを得た（重合体ペレット 1）。本ペレットをカーボンブラック（旭カーボン（株）製、旭 # 15）によりコンパウンド処理した。押出機として日本製鋼所製 LABOTEX を使用した。ペレット 100 重量部に対し、カーボンブラック 0.3 重量部の比率で原料を供給し、シリンダー温度 80 ~ 100℃、スクリー回転数 100 rpm でストランドとして排出し、引き続きペレタイザーによ
- 15      り円柱状のペレットとした（重合体ペレット 2）。

（製造例 2）

- 製造例 1 で得られた重合体ペレット 1 を重炭酸カルシウム（備北粉化工業製、ソフトン 3200）、カーボンブラック（旭カーボン（株）製、旭 # 15）によりコンパウンド処理した。押出機として日本製鋼所製 LABOTEX を使用した。
- 20      ペレット 100 重量部に対し、炭酸カルシウム 43 重量部、カーボンブラック 0.3 重量部の比率で原料を供給し、シリンダー温度 80 ~ 100℃、スクリー回転数 100 rpm でストランドとして排出し、引き続きペレタイザーにより円柱状のペレットとした。得られたペレットにはシリカ粉末（株式会社龍森製、マイクロ結晶性ソフトシリカ A-10）を 0.3 重量部ドライブレンドした。

- 25      （製造例 3）

製造例 1 で得られた重合体ペレット 1 を重炭酸カルシウム（備北粉化工業製、ソフトン 3200）、カーボンブラック（旭カーボン（株）製、旭 # 15）、シリコーンオイル（東芝シリコーン（株）製、TSF451-1000）、牛脂極

度硬化油（日本油脂（株）製）によりコンパウンド処理した。押出機として日本製鋼所製 L A B O T E X を使用した。ペレット 100 重量部に対し、炭酸カルシウム 43 重量部、カーボンブラック 0.3 重量部、シリコーンオイル 0.43 重量部、牛脂極度硬化油 2.86 重量部の比率で原料を供給し、シリンダー温度 80~100℃、スクリー回転数 100 r p m でストランドとして排出し、引き続きペレタイザーにより円柱状のペレットとした。得られたペレット表面にシリカ粉末（株式会社龍森製、マイクロ結晶性ソフトシリカ A-10）を 0.3 重量部添加した。

（製造例 4）

10 窒素置換した 500 L 反応機にアクリル酸ブチル 79.6 k g、アクリル酸 t-ブチル 1.75 k g、及び臭化第一銅 0.692 k g を仕込み、攪拌を開始した。引き続きジャケットに温水を通水し、内溶液を 70℃ に昇温して 30 分間保持した。その後、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル 1.21 k g をアセトニトリル 7.14 k g に溶解させた溶液を仕込み、75℃ に昇温を開始した。内温  
15 が 75℃ に到達した時点でペンタメチルジエチレントリアミン 0.101 L を加えて、第一ブロックの重合を開始した。

転化率が 98% に到達したところで、トルエン 106 k g、塩化第一銅 0.478 k g、メタアクリル酸メチル 49.1 k g、アクリル酸エチル 7.98 k g、及びペンタメチルジエチレントリアミン 0.101 L を加えて、第二ブロックの  
20 重合を開始した。転化率が 95% に到達したところで、トルエン 250 k g を加えて反応溶液を希釈すると共に反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体の G P C 分析を行ったところ、数平均分子量  $M_n$  が 59500、分子量分布  $M_w/M_n$  が 1.50 であった。

得られたブロック共重合体溶液に対しトルエン 30 k g を加えて重合体濃度を  
25 25 重量% とした。この溶液に p-トルエンスルホン酸を 2.20 k g 加え、反応機内を窒素置換し、30℃ で 3 時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト #3000 を 2.65 k g 添加した。その後反応機を窒素により 0.1~0.4 M P a G

に加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機（濾過面積 0.45 m<sup>2</sup>）を用いて固体分を分離した。

濾過後のブロック共重合体溶液約 530 kg に対し、キョーワード 500 SH 1.98 kg を加え反応機内を窒素置換し、30℃で1時間攪拌した。反応液を  
5 サンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト #3000 を 1.98 kg 添加した。その後反応機を窒素により 0.1 ~ 0.4 MPa G に加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機（濾過面積 0.45 m<sup>2</sup>）を用いて固体分を分離し、重合体溶液を得た。

引き続き重合体溶液から溶媒成分を蒸発した。蒸発機は株式会社栗本鐵工所製  
10 SCP100（伝熱面積 1 m<sup>2</sup>）を用いた。蒸発機入口の熱媒オイルを 180℃、蒸発機の真空度を 90 Torr、スクリー回転数を 60 rpm、重合体溶液の供給速度を 32 kg/h に設定し重合体溶液の蒸発を実施した。重合体は φ4 mm のダイスを通してストランドとし、水槽で冷却後ペレタイザーにより円柱状のペレットを得た。

15 引き続き得られたペレットを 2 軸押出機に供給し、250℃、滞留時間 3 分の条件で再押出処理を実施した。熔融樹脂は水中カットでペレット化した（重合体ペレット 3）。

#### （製造例 5）

20 窒素置換した 2000 L 反応機にアクリル酸ブチル 228 kg、アクリル酸 t-ブチル 12.9 kg、及び臭化第一銅 2.15 kg を仕込み、攪拌を開始した。引き続きジャケットに温水を通水し、内溶液を 70℃に昇温して 30 分間保持した。その後、2、5-ジプロモアジピン酸ジエチル 3.60 kg をアセトニトリル 20.5 kg に溶解させた溶液を仕込み、75℃に昇温を開始した。内温が 75℃に到達した時点でペンタメチルジエチレントリアミン 0.313 L を加えて、  
25 第一ブロックの重合を開始した。

転化率が 98% に到達したところで、トルエン 313 kg、塩化第一銅 1.48 kg、メタアクリル酸メチル 145 kg、アクリル酸エチル 23.6 kg、及びペンタメチルジエチレントリアミン 0.313 L を加えて、第二ブロックの重

合を開始した。転化率が95%に到達したところで、トルエン400kgを加えて反応溶液を希釈すると共に反応機を冷却して重合を停止させた。得られたブロック共重合体のGPC分析を行ったところ、数平均分子量 $M_n$ が61400、分子量分布 $M_w/M_n$ が1.48であった。

- 5 得られたブロック共重合体溶液に対しトルエン487kgを加えて重合体濃度を25重量%とした。この溶液にp-トルエンスルホン酸を7.70kg加え、反応機内を窒素置換し、30℃で3時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が無色透明になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト#3000を8.00kg添加した。その後反応機を窒素により0.1~0.4MPa
- 10 Gに加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機(濾過面積0.45m<sup>2</sup>)を用いて固体分を分離した。

- 濾過後のブロック共重合体溶液約1600kgに対し、キョーワード500SH6.00kgを加え反応機内を窒素置換し、30℃で1時間攪拌した。反応液をサンプリングし、溶液が中性になっていることを確認して、昭和化学工業製ラヂオライト#3000を6.00kg添加した。その後反応機を窒素により0.1~0.4MPa
- 15 Gに加圧し、濾材としてポリエステルフェルトを備えた加圧濾過機(濾過面積0.45m<sup>2</sup>)を用いて固体分を分離し、重合体溶液を得た。

- 引き続き重合体溶液から溶媒成分を蒸発した。蒸発機は株式会社栗本鐵工所製SCP100(伝熱面積1m<sup>2</sup>)を用いた。蒸発機入口の熱媒オイルを180℃、
- 20 蒸発機の真空度を90Torr、スクリー回転数を60rpm、重合体溶液の供給速度を32kg/hに設定し重合体溶液の蒸発を実施した。重合体はφ4mmのダイスを通してストランドとし、水槽で冷却後ペレタイザーにより円柱状のペレットを得た。

- 引き続き得られたペレットを2軸押出機に供給し、250℃、滞留時間3分の
- 25 条件で再押出処理を実施した。溶融樹脂は水中カットでペレット化した(重合体ペレット4)。

(製造例6)

製造例4、5で得られた重合体ペレット3、4を重炭酸カルシウム(備北粉化

工業製、ソフトン 3200)、カーボンブラック(旭カーボン(株)製、旭#15)、牛脂極度硬化油(日本油脂(株)製)、カネエース FM40((株)カネカ製)、ARUFONUG 4010(東亜合成(株)製)によりコンパウンド処理した。コンパウンド処理には 2 軸押出機を使用した。重合体ペレット 3 を 61.6 重量部、重合体ペレット 4 を 13.4 重量部、重炭酸カルシウムを 15 重量部、カーボンブラックを 1 重量部、牛脂極度硬化油を 0.1 重量部、カネエース FM40 を 10 重量部、ARUFONUG 4010 を 7.5 重量部の比率で原料を供給し、コンパウンド処理した。コンパウンド処理された組成物は、引き続きペレタイザーにより円柱状のペレットとした。

#### 10 (実施例 1)

製造例 1 で得られた重合体ペレット 2 を用い粉砕処理を実施した。試験設備の概略を第 1 図に示す。粉砕機は三井鉱山株式会社製 UCM150 (ディスク径 300 mm、モーター出力 3.7 kW) である。原料ペレットは電磁フィーダー 1 を経由して、粉砕機 2 へ供給される。原料ペレット及び粉砕物はブロアー 4 により発生する気流により移送される。粉砕物はサイクロン 3 で捕捉され回収される。サイクロンを通過した微粒子はバグフィルター 5 により回収される。

粉砕機のディスク回転数を 10000 rpm に設定し回転数が安定した後、所定量のシリカ粉末を表面に付与した原料ペレットの供給を開始する。粉砕中はサイクロン入口の気流温度を測定した。所定時間経過後に原料ペレットの供給を停止し、サイクロンにより捕捉された粉砕パウダーを回収した。得られたパウダーを用いて粒子径測定及び粉体特性評価を実施した。また、パウダーの熔融特性を評価するためにシボ付金属板を用い 250℃ で表皮を作成し、表皮の欠肉、気泡の有無を観察した。結果を表 1 にまとめる。

#### (比較例 1)

25 製造例 1 で得られた重合体ペレット 2 を用い凍結粉砕処理を実施した。ペレットを液体窒素で十分に冷却後、粉砕機により粉砕物を得た。粉砕物は室温では若干凝集が発生していた。この粉砕物を実施例 1 と同様の方法でシボ付金属板を用い 250℃ で表皮を作成し、表皮の欠肉、気泡の有無を観察した。結果を表 1 に



併記する。

(表 1)

		実施例 1	比較例 1
原料樹脂		製造例 1	製造例 1
シリカ添加部数[部]		3.4	0
製品回収率[重量%]		35	98.5
処理速度[kg/h]		—	—
排気温度[°C]		45	—
機内溶融の有無		有り	有り
粉体特性	嵩比重[g/mL]	0.413	0.324
	安息角[度]	40.5	46.2
	凝集体[%]	—	多数
溶融特性	シボ転写性	○	×
	表皮厚み均一性	○	×
	ピンホール／気泡の有無	○	×

5 (実施例 2～4)

製造例 2 で得られたペレットを用い、実施例 1 と同様に実験を実施した。結果を表 2 に記載する。

(表 2)

		実施例 2	実施例 3	実施例 4
原料樹脂		製造例 2	製造例 2	製造例 2
シリカ添加部数[部]		3	3	3
製品回収率[重量%]		99.5	98.1	99.8
処理速度[kg/h]		3.91	11	3.8
排気温度[°C]		53	55	40
機内溶融の有無		無し	無し	無し
粉体特性	嵩比重[g/mL]	0.468	0.439	0.498
	安息角[度]	39.7	38.1	34.4
	凝集体[%]	—	—	—
溶融特性	シボ転写性	○	○	○
	表皮厚み均一性	○	○	○
	ピンホール／気泡の有無	○	○	○

(実施例 5～7)

製造例 3 で得られたペレットを用い、実施例 1 と同様に実験を実施した。結果を表 3 に記載する。

(表 3)

		実施例 5	実施例 6	実施例 7
原料樹脂		製造例 3	製造例 3	製造例 3
シリカ添加部数[部]		3	6	10
製品回収率[重量%]		99.9	98.6	97.5
処理速度[kg/h]		5.2	4.4	4.6
排気温度[°C]		56	58	59
機内溶融の有無		無し	無し	無し
粉体特性	嵩比重[g/mL]	0.443	0.447	0.463
	安息角[度]	43.4	42.7	41.7
	凝集体[%]	8.5	3.6	0.9
溶融特性	シボ転写性	○	○	○
	表皮厚み均一性	○	○	○
	ピンホール／気泡の有無	○	○	○

## (実施例 8 ～ 13)

製造例 6 で得られたペレットを用い粉砕処理を実施した。試験設備の概略を第 2 図に示す。粉砕機は三井鉱山株式会社製 UCM 150 (ディスク径 300 mm、モーター出力 3.7 kW) である。原料ペレットは電磁フィーダー 1 を経由して、粉砕機 2 へ供給される。冷却水は定量ポンプ 6 を経由して、粉砕機 2 へ供給される。原料ペレット及び粉砕物はブローア 4 により発生する気流により移送される。粉砕物はサイクロン 3 で捕捉され回収される。サイクロンを通過した微粒子はバグフィルター 5 により回収される。

粉砕機のディスク回転数を 10000 rpm に設定し回転数が安定した後、所定量のシリカ粉末を表面に付与した原料ペレット、及び冷却水の供給を開始する。粉砕中はサイクロン入口の気流温度を測定した。所定時間経過後に原料ペレットの供給を停止し、サイクロンにより捕捉された粉砕パウダーを回収し、パウダー温度及び表面電位の測定を行った。また、粉砕ディスク表面温度も測定した。得られたパウダーを用いて粒子径測定及び粉体特性評価を実施した。また、パウダーの溶融特性を評価するためにシボ付金属板を用い 250 °C で表皮を作成し、表皮の欠肉、気泡の有無を観察した。結果を表 4 に記載する。

(表 4)

		実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
原料樹脂		製造例 6	製造例 6	製造例 6	製造例 6	製造例 6	製造例 6
シリカ添加部数[部]		6	6	6	6	6	6
原料供給速度[kg/h]		4.7	4.7	4.6	4.3	3.9	9.2
水供給速度[kg/h]		0	0.15	0.28	0.46	0.77	0.77
排気温度[°C]		50.7	51.4	47.2	42.6	36.7	45.6
パウダー温度[°C]		43	43	39	36	32	38
粉砕ディスク温度[°C]		40	41	39	34	31	34
機内溶融の有無		無し	無し	無し	無し	無し	無し
パウダー表面電位[kV]		-10.2	-5	-4.7	-0.06	-0.1	-0.2
粉体特性	嵩比重[g/mL]	0.377	—	—	0.378	—	—
	安息角[度]	39.3	—	—	38.5	—	—
	粗粒子(>1000 $\mu$ m) [%]	0	—	—	0	—	—

## 産業上の利用可能性

- 本発明の製造方法によるパウダーはスラッシュ成形による自動車内装部品以外
- 5 に、家電OA機器の表皮や粉体塗料、ペースト、シーラント等に使用できる。

## 請求の範囲

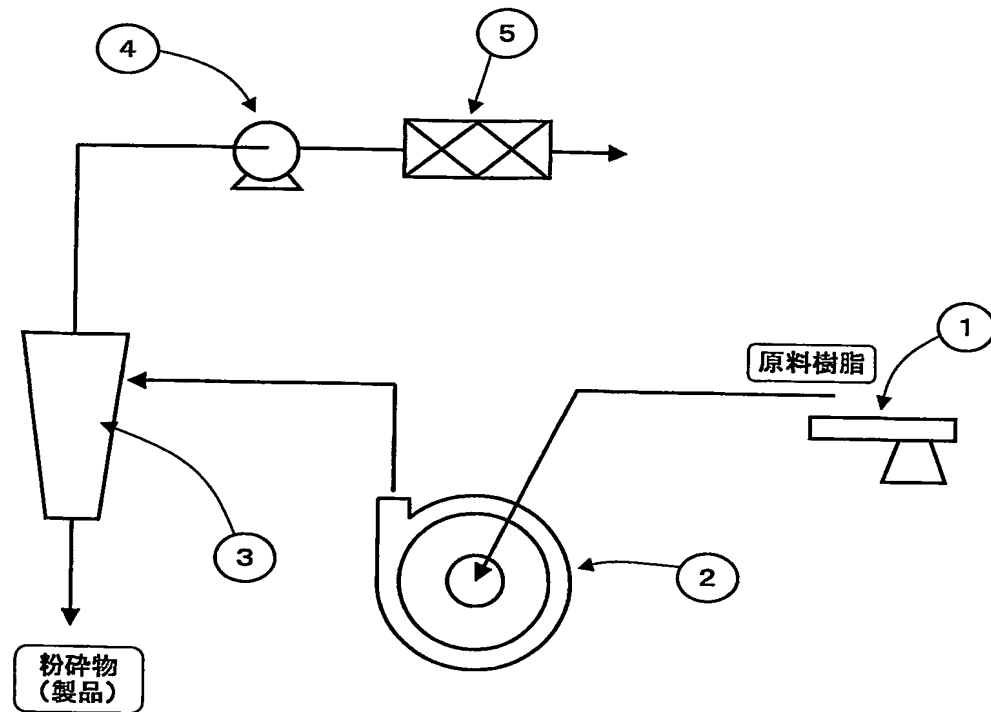
1. 熱可塑性エラストマー組成物を粉砕して得られるスラッシュ成形用パウダーの製造方法であって、固定刃と回転刃による剪断作用により粉砕することを特徴とするスラッシュ成形用パウダーの製造方法。
- 5 2. 熱可塑性エラストマー組成物がアクリル系ブロック共重合体 (A) を含む組成物であることを特徴とする請求項 1 に記載のスラッシュ成形用パウダーの製造方法。
3. アクリル系ブロック共重合体 (A) を含む組成物 100 重量部に、炭酸カルシウム、タルク、カオリン、二酸化珪素、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、金属
- 10 石鹼からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を、2～20 重量部外添して粉砕することを特徴とする請求項 2 に記載のスラッシュ成形用パウダーの製造方法。
4. アクリル系ブロック共重合体 (A) が 50～90 重量%のアクリル系重合体ブロック (a) および 50～10 重量%のメタアクリル系重合体ブロック (b) からなるブロック共重合体であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載のス
- 15 ラッシュ成形用パウダーの製造方法。
5. アクリル系重合体ブロック (a) がアクリル酸-n-ブチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-2-メトキシエチル及びアクリル酸-2-エチルヘキシルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を主成分とする単量体を重合してなるブロックであり、メタアクリル系重合体ブロック (b) がメタアクリル酸メチルを主
- 20 成分とする単量体を重合してなるブロックであることを特徴とする請求項 2 から 4 の何れかに記載のスラッシュ成形用パウダーの製造方法。
6. アクリル系ブロック共重合体 (A) を含む組成物が、アクリル系ブロック共重合体 (A) 100 重量部に対して、炭酸カルシウム粉末が 10～100 重量部配合されてなることを特徴とする請求項 2 から 5 の何れかに記載のスラッシュ成
- 25 形用パウダーの製造方法。
7. アクリル系ブロック共重合体 (A) を含む組成物が、アクリル系ブロック共重合体 (A) 100 重量部に対して、シリコーンオイルを 0.1～10 重量部配合されてなることを特徴とする請求項 2 から 6 の何れかに記載のスラッシュ成形

用パウダーの製造方法。

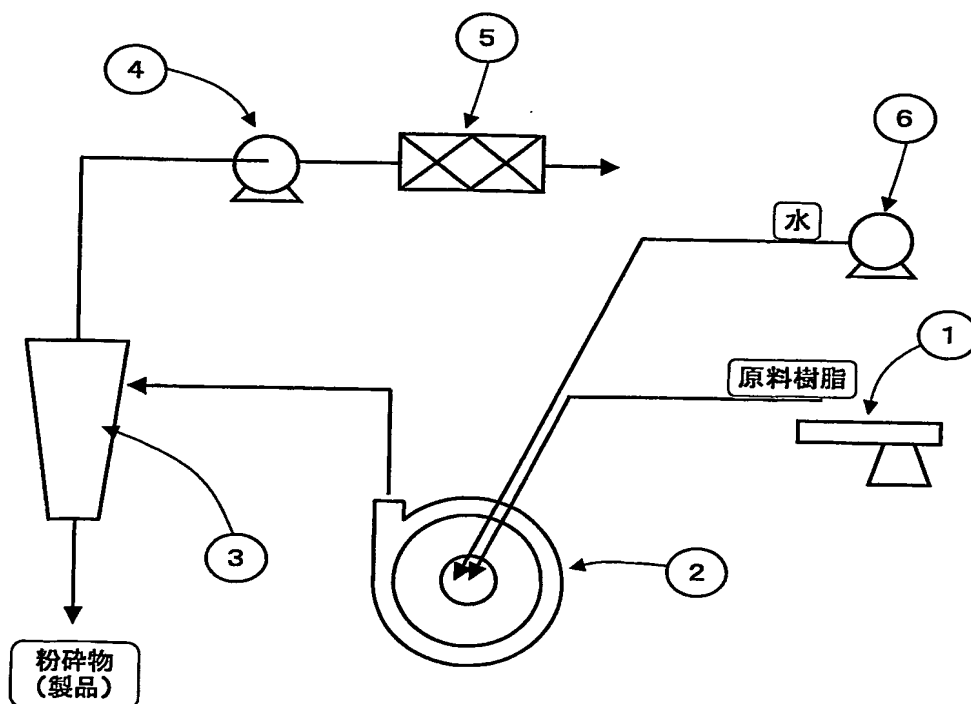
8. アクリル系ブロック共重合体 (A) を含む組成物 100 重量部に対し、2 ～ 20 重量部の水を供給しながら粉碎することを特徴とする請求項 2 から 7 の何れかに記載のスラッシュ成形用パウダーの製造方法。

1 / 1

第1図



第2図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015326

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/12, C08L53/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C08J3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-181402 A (Kurashiki Kako Kabushiki Kaisha), 03 July, 2001 (03.07.01), Claim 5; Par. No. [0048]; Fig. 2 (Family: none)	1-8
P, A	JP 2004-292694 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 21 October, 2004 (21.10.04), Claim 1; Par. Nos. [0022], [0023], [0051] (Family: none)	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
29 October, 2004 (29.10.04)

Date of mailing of the international search report  
16 November, 2004 (16.11.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/12、C08L 53/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08J 3/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2004年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-181402 A (倉敷化工株式会社) 2001. 07. 03、【請求項5】、段落【0048】、【図 2】 (ファミリーなし)	1-8
PA	JP 2004-292694 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004. 10. 21、【請求項1】、段落【0022】、【00 23】、【0051】 (ファミリーなし)	1-8

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29. 10. 2004

国際調査報告の発送日 6.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456